



TITLE:

糖分解の研究(Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

世良, 明

CITATION:

世良, 明. 糖分解の研究. 京都大学, 1963, 理学博士

ISSUE DATE:

1963-03-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/211052>

RIGHT:

氏 名	世 良 明 せ ら あきら
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 3 1 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	糖 分 解 の 研 究

論文調査委員 (主 査)
教 授 後 藤 良 造 教 授 田 中 正 三 教 授 藤 永 太 一 郎

論 文 内 容 の 要 旨

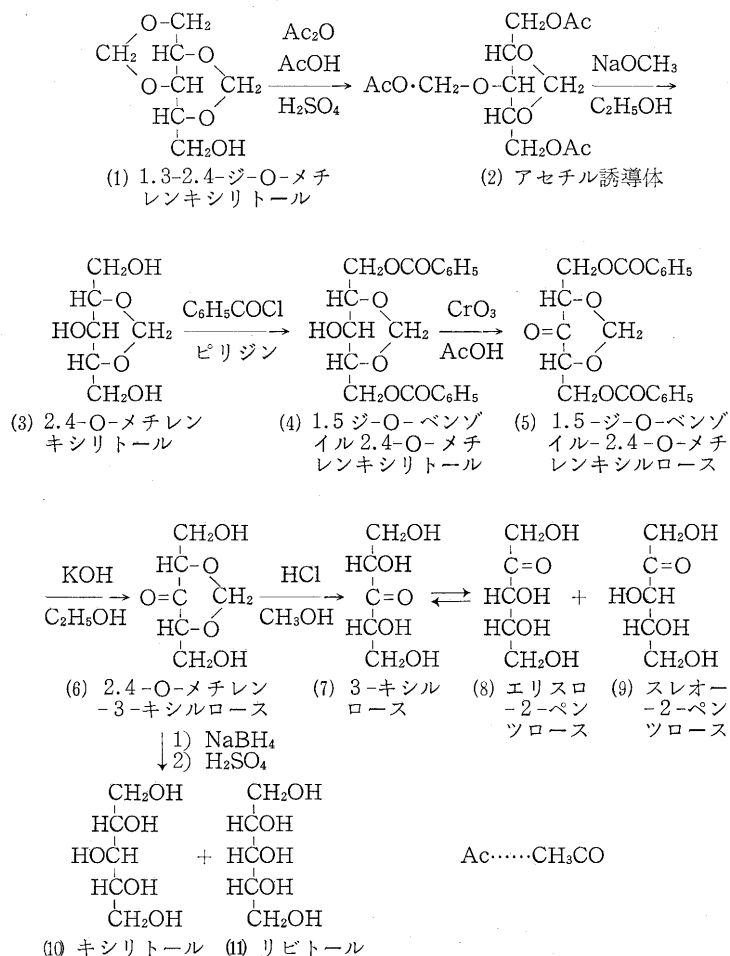
単糖であるアルドースまたはケトースを希アルカリ水溶液で処理すると、いわゆる Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein の転換が行なわれて、2-ケトースが生成してくる。この反応には、その反応様式から考察して、3-ケトースまたは4-ケトースの生成が当然予想されるのであるが、今日まで3-ケトースが単離確認されていない。また、自然界に存在する多数の単糖類をみても、これらのものは、例外なくアルドースまたは2-ケトースであって、現在までのところ3-ケトースの存在が知られていない。著者は、これらの事実から、3-ケトース(3-ケトヘキソースまたは3-ケトペントース)は、1) 分子内ラクトール環を形成する場合、フラノースまたは4員環構造しかとり得ないために、それ自体きわめて不安定な単糖であること、2) 水溶液中では、3-ケトースの状態で存在するよりも、むしろ平衡が2,3-エンジオールまたはエンジオレート構造のほうに傾いているために、相当する2-ケトース混合物に転換しやすいこと、の二点を予想し、実験によってその推定の正しいことを証明した。さらに、従来 Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein によって単離されたいわゆるグルトース(3-ケトヘキソースといわれたもの)は、上記の予想どおり、3-ケトヘキソースではなくて他の分解産物を含む混合物であることを確認した。

主論文第1部では、いわゆるグルトースが従来いわれていたような3-ケトヘキソースではないことを確認した。グルコースに飽和水酸化カルシウム水溶液を作用させて生成する非酵酵性の還元性炭水化物からいわゆるグルトースオサゾンを合成し、このオサゾンのクロマトグラフィーによる精細な分離を試みた。その結果、このものはD-グルコサゾンとメチルグリオキサールオサゾンとの混合物であって、グルトースオサゾンすなわち3-ケトヘキソースオサゾンではないことが明らかとなり、もとのいわゆるグルトースは、メチルグリオキサールまたはアセトールを含む糖の分解転位生成物の混合物であることを確認した。

主論文第2部では、3-ケトースの新しい合成法を立案してこれを試み、成功した。

代表的なものとして3-キシロースすなわち3-ケトペントースを選んだ。この3-ケトペントースの合成経路は次のとおりである。合成途上における各種反応条件の検索ならびに各階程における生成物の確認に

は多大の困難と苦心と努力とを要した。3-キシロースのメチレン化合物(6)の酸加水分解によって遊離の3-キシロースを得た際、 エリスロおよび スレオ-2-ペンツロース が副生する事実は、 かかる条件でも Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein 転換が優先して異性化を起こし、 生成する遊離の3-キシロースから2,3-エンジオールを経て2-ケトースに転換することを示すのであって、 3-ケトースは酸性条件下でも安定には単離されないことを明かにした。



参考論文では、手すき和紙が原料の「みつまた」から成紙にいたる各過程において、いかなる成分変化をなすかを化学的に検索し、また「みつまた」のホロセルロース中のキシランの構造を明かにした。

論文審査の結果の要旨

著者は、単糖類のアルカリ水溶液における Lobry de Bruyn-Alberda van Ekenstein 転換中に中間体として生成が予想され、また生成するとされていた3-ケトースが、従来の予想とはかけはなれたきわめて不安定なものであって、生成するとされていた3-ケトースが単糖類の分解転位生成物の混合物であることを、困難な合成と精細な分離とを行なって確認することに成功している。すなわち、主論文第1部においては、

クロマトグラフィーを巧に活用して3-ケトースであるといわれていたグルトースが、メチルグリオキザールまたはアセトールを含む単糖類の分解転位生成物の混合物であることを実証し、主論文第2部においては、3-ケトースである3-キシロースを全く新しい方法によって1,3-2,4-ジ-O-メチレンキシリトールから合成し、しかも生成してきた3-キシロースがすこぶる不安定で、2-ケトースであるエリスロ-2-ペンツロースおよびスレオ-2-ペンツロースに変換することを究明している。

要するに、著者世良明のこれらの業績は、糖化学における合成と反応機構との両面に新しい興味のある知見を加え寄与するところが大きく、著者が有機化学の領域において豊富な知識とすぐれた研究能力とを有することが認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。